

UNIVERSITÉ DE LYON

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE. — N° 57

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DU
DOSAGE DE L'ARSENIC
DANS
LES EAUX MINÉRALES DE TABLE

THÈSE
POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(SECTION DE PHARMACIE)

Présentée et soutenue publiquement devant la Faculté de Médecine et de Pharmacie

Le 4 Décembre 1909

PAR

Alfred CHAUVIN

Né le 27 Septembre 1884, à Carpentras (Vaucluse).

Pharmacien de 1^{re} classe,

Diplômé d'Etudes d'hygiène de l'Université de Lyon



LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

Décembre 1909



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE LYON

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE. — N° 57

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DU

DOSAGE DE L'ARSENIC

DANS

LES EAUX MINÉRALES DE TABLE

THÈSE

POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(SECTION DE PHARMACIE)

Présentée et soutenue publiquement devant la Faculté de Médecine et de Pharmacie

Le 4 Décembre 1909

PAR

Alfred CHAUVIN

Né le 27 Septembre 1884, à Carpentras (Vaucluse).

Pharmacien de 1^{re} classe,

Diplômé d'Etudes d'hygiène de l'Université de Lyon



LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

Décembre 1909

PERSONNEL DE LA FACULTÉ

MM. HUGOUNENQ DOYEN.
J. COURMONT ASSESSEUR.

DOYEN HONORAIRE : M. LORTET

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. CHAUVEAU, AUGAGNEUR, MONOYER, SOULIER, TRIPIER, CAZENEUVE

PROFESSEURS

Cliniques médicales	MM. LEPINE
Cliniques chirurgicales	TEISSIER
Clinique obstétricale et Accouchements	BARD
Clinique ophtalmologique.	PONCET
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques	JABOULAY
Clinique des maladies mentales	FABRE
Clinique des maladies des enfants	ROLLET
Clinique des maladies des femmes	NICOLAS
Physique médicale	PIERRET
Chimie médicale et pharmaceutique	WEILL
Chimie organique et Toxicologie	POLLOSSON (A)
Matière médicale et Botanique	CLUZET
Parasitologie et Histoire naturelle médicale	HUGOUNENQ
Anatomie	X...
Anatomie générale et Histologie	BEAUVISAGE
Physiologie	GUIART
Pathologie interne.	TESTUT
Pathologie et Thérapeutique générales	RENAUT
Anatomie pathologique.	MORAT
Médecine opératoire	ROQUE
Médecine expérimentale et comparée	COLLET
Médecine légale.	PAVIOT
Hygiène.	POLLOSSON (M.)
Thérapeutique	ARLOING
Pharmacologie	LACASSAGNE
	COURMONT (J.)
	PIC
	FLORENCE

PROFESSEURS ADJOINTS

Physiologie, cours complémentaire	MM. DOYON
Maladies des oreilles, du nez et du larynx	LANNOIS,
Pathologie externe	VALLAS,
Maladies des voies urinaires	ROCHET.

CHARGÉS DE COURS COMPLÉMENTAIRES

Propédeutique chirurgicale	MM. BÉRARD, agrégé
Propédeutique de gynécologie	CONDAMIN, —
Chirurgie infantile.	NOVE-JOSSERAND, ag.
Accouchements	COMMANDEUR —
Matière médicale	MOREAU —
Embryologie	REGAUD, —
Anatomie topographique	PATEL —

AGRÉGÉS

MM.	MM.	MM.	MM.
BARRAL	REGAUD	J. LEPINE	NOGIER
SAMBUC	COMMANDEUR	LESIEUR	LATARGET, ch...
COURMONT (P.)	GAYET	Etienne MARTIN	BÉRIEL, ch...
CHATIN	MOREL	LAROYENNE	BREIN, ch...
VILLARD	NEVEU-LEMAIRE	VORON	THEVENOT, ch...
TIXIER	PATEL		

M. BAYLE, Secrétaire.

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

MM. HUGOUNENQ, *Président*; MOREAU, *Assesseur*,

MM. SAMBUC, et MOREL, *Agrégés*.

La Faculté de médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DU
DOSAGE DE L'ARSENIC
DANS
LES EAUX MINÉRALES DE TABLE

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

PREMIÈRE PÉRIODE

Avant l'appareil de Marsh. — Les hypothèses.

Avant la découverte de la méthode imaginée par Marsh, pour la recherche de l'arsenic, on n'avait jamais trouvé ce métalloïde dans une eau minérale. Néanmoins des savants en prévoyaient l'existence. Ainsi un Anglais, Robert Boyle¹, disait, dans un ouvrage paru en 1865 : « L'arsenic peut aussi se rencontrer dans les eaux minérales, ce qui n'est pas étonnant, car ce corps existe abondamment dans l'intérieur de la terre d'où jaillissent ces eaux ». Mais il ajoutait aussitôt : « Il est très difficile de constater sa présence, car il n'est que faiblement soluble dans

¹ Bibliographie : Robert Boyle, *Memoirs for a natural history of mineral waters*, p. 495.

l'eau. » Plus tard, un chimiste, Fitchel, prétendit le rencontrer à l'état de sulfure dans l'eau de Berkowina en Transylvanie. Mais cette découverte était trop peu précise, les méthodes employées étant sujettes à erreur. En somme, avant l'appareil de Marsh, aucune analyse précise à signaler, de simples hypothèses que leurs auteurs eux-mêmes ne peuvent vérifier.

DEUXIÈME PÉRIODE

De l'appareil de Marsh (1836) aux premières recherches de M. A. Gautier (1876).

En 1836, Marsh¹ publia, dans l'*Edinburgh new philosophic Journal*, une nouvelle méthode de recherche de l'arsenic qui permettait d'en déceler de faibles quantités. En 1839, Tripier prétendit avoir, grâce à la méthode de Marsh, découvert de l'arsenic dans l'eau d'Hammam-Meskhoutine (ou Hammam-Mez-Coutin) de la province de Constantine (Algérie). Néanmoins, les résultats de Tripier furent contestés et considérés comme douteux. Quelques années s'écoulèrent pendant lesquelles on continua à perfectionner l'appareil de Marsh. Les premiers perfectionnements avaient été apportés, en 1837, par Liebig et Berzelius. Keppelin et Kampmann firent ensuite de nouvelles modifications. En 1841, Thénard, Dumas, Boussingault et Regnault, dans un volumineux rapport à l'Académie des Scien-

¹ Bibliographie : Marsh (Y.), Account of a method of separating small quantities of arsenic from substances with which it may be mixed (*Edinburgh new philosophic Journal*, vol. 21, 1836); cf. aussi *Journal de pharmacie et de chimie*, vol. 23, p. 553-570, Paris, 1837.

ces, établirent le modèle de l'appareil à employer. C'est cet appareil qui a servi, jusqu'à ces dernières années, pour la recherche de l'arsenic. En 1845, Ossian Henry et Chevallier, qui, six ans auparavant, avaient contesté les résultats de Tripier, revinrent sur leur opinion primitive et déclarèrent qu'il ne s'était pas trompé. En 1849, Walchner, Filhol, etc., signalèrent la présence de l'arsenic dans diverses eaux minérales. Les années suivantes les recherches continuèrent et, de toutes parts, affluèrent, à l'Académie des Sciences, des rapports de chimistes annonçant la découverte d'arsenic dans des eaux minérales. C'est alors que les travaux de toxicologistes éminents tels que Orfila, Danger, Flandin montrèrent la nécessité de soumettre à une critique serrée les résultats donnés par l'appareil de Marsh pour éviter les erreurs produites par l'introduction d'arsenic par les réactifs. (Signoret avait déjà signalé, en 1841, que l'acide sulfurique et du zinc seuls lui avaient donné des taches arsenicales à l'appareil de Marsh). Toutes les recherches précédentes ne signifiaient donc rien. Il fallait les recommencer avec des réactifs plus purs.

TROISIÈME PÉRIODE

De 1876 à 1899.

Ce fut à M. A. Gautier¹ que revint l'honneur de perfectionner les recherches et de pouvoir découvrir jusqu'à

¹ Bibliographie : A. Gautier, Sur la recherche et le dosage de l'arsenic dans les matières animales (*Annales de pharmacie et de chimie*, vol. 8, p. 384-410. Paris, 1876).

1 200 de milligramme d'arsenic. Willm, en appliquant la méthode de M. A. Gautier, analysa un grand nombre d'eaux minérales et put donner des résultats assez précis. Néanmoins les réactifs qu'il employait n'étaient pas assez purs ainsi que l'a montré M. J. Bertrand. Par exemple, à cette époque, pour purifier l'acide azotique, on le distillait après avoir ajouté un peu d'azotate d'argent pour retenir le chlore et empêcher l'arsenic de distiller à l'état de chlorure. Comme ce corps ne pouvait exister, pensait-on, qu'à l'état d'acide arsénique non volatil, la distillation devait suffire pour donner de l'acide azotique pur. M. G. Bertrand¹ a montré que ce raisonnement n'était pas tout à fait exact. A la température d'ébullition de l'acide azotique, la combinaison arsénicale qui se trouve dans l'acide possède déjà une tension de valeur appréciable 1 3.000.000 environ de celle de l'acide azotique. Si donc on distille un réactif contenant plus de 1 3.000.000 d'arsenic, une partie de ce dernier reste dans la cornue et l'acide qui passe est notablement purifié. Mais, à partir de ce point, une deuxième et même une troisième distillations ne peuvent plus diminuer la teneur arsénicale de l'acide azotique ; ce qui distille est un véritable mélange eutectique, de composition variable contenant environ 1 partie d'arsenic pour 3.000.000 d'acide azotique (voir le procédé de purification, chapitre IV).

¹ Bibliographie : G. Bertrand, Recherches sur l'existence normale de l'arsenic dans l'organisme (*Campagnes scientifiques du prince de Monaco*, 1903, fascicule 24).

QUATRIÈME PÉRIODE

A partir de 1899. — Les nouvelles méthodes de M. Gautier et de M. Bertrand.

Outre les procédés nouveaux de purification des réactifs indiqués par M. Bertrand, il faut ajouter les perfectionnements apportés, dans la conduite de l'appareil de Marsh, par M. Gautier¹ et par M. Bertrand². Ces nouvelles méthodes remettent en question tous les dosages d'arsenic. De plus, M. Gautier, au lieu de précipiter l'arsenic à l'état de sulfure à l'aide d'hydrogène sulfuré, le précipite à l'aide de sulfate ferrique pur. C'est ainsi qu'il a analysé les eaux de Vichy³. Il a trouvé des résultats inférieurs à ceux de Willm qui déjà avait trouvé moins d'arsenic que Bouquet. Par exemple, pour les sources de Vichy : Grande-Grille, Puits-Chomel, Hôpital, M. Gautier (1903) a trouvé respectivement pour la teneur en arsenic par litre d'eau : 0 milligr. 28 ; 0 milligr. 24 ; 0 milligr. 14, tandis que Willm (1881-1882) en signalait 0 milligr. 32 ; 0 milligr. 32 ; 0 milligr. 48, et que Bouquet (1854-1855) donnait, pour ces mêmes eaux, le chiffre de 0 milligr. 80.

¹ Bibliographie : A. Gautier, *Bulletin de la Société chimique*, 26 juin 1902, p. 1032-1034.

² Bibliographie : G. Bertrand, *Annales de physique et de chimie*, 7^e série, t. XXIX, p. 17 à 23.

³ Bibliographie : A. Gautier, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1903, t. I, p. 863 et seq.

CHAPITRE II

BUT DU TRAVAIL

Comme nous venons de le voir, toutes les analyses entreprises avant 1899 peuvent être considérées comme fausses ou tout au moins comme douteuses. Les chimistes étaient souvent induits en erreur par deux causes diamétralement opposées : ou bien ils obtenaient beaucoup plus d'arsenic qu'il n'y en avait en réalité, ou bien ils en laissaient passer la plus grande partie parfois même la totalité, lorsque la quantité en était très faible. L'erreur provenait dans le premier cas de l'impureté des réactifs, dans le second de l'insuffisance de sensibilité de l'appareil employé. En outre, la plupart du temps, l'arsenic n'était pas dosé, on en signalait simplement la présence ou l'absence. Nous avons donc cru utile de recommencer l'analyse d'un certain nombre d'eaux minérales au point de vue de l'arsenic en nous servant de l'appareil de Marsh modifié par M. Armand Gauthier. M. le professeur Cazeneuve nous a fait l'honneur de nous accepter dans son laboratoire et a mis à notre disposition tout ce dont nous avons eu besoin. Qu'il reçoive ici l'expression de nos remerciements. Nous profitons de l'occa-

sion pour remercier aussi M. le professeur Hugounenq, doyen de la Faculté de Médecine et de Pharmacie qui a bien voulu accepter de présider, le jury de notre thèse ainsi que MM. les professeurs agrégés Moreau, Sambuc et Morel. M. Morel nous a constamment aidé de ses conseils expérimentés avec une exquise amabilité, ce dont nous lui sommes profondément reconnaissant.

Nous ne nous sommes occupé dans cette étude que de l'arsenic minéral contenu dans les eaux minérales de table. Il n'est guère, certes, d'eau minérale qui ne se prenne en boisson. Mais, cependant, il en est pour lesquelles l'usage externe est tout à fait prédominant : ainsi Néris, Chaudesaigues ou Aix-les-Bains par exemple qui ne sont à peu près utilisées qu'en bains ou en douches. D'un autre côté, il y a des eaux minérales qui ne sont prises qu'en boissons : ce sont généralement des eaux ferrugineuses et froides ou des eaux bicarbonatées. Notre étude a porté surtout sur ces eaux. Enfin, il est des eaux, comme Châtelguyon, employées tantôt en boissons, tantôt en bains ou en douches. Nous nous en sommes occupé en tant qu'eaux de table. En outre des eaux de table, nous en avons analysé d'autres qui, quoique ne se prenant pas aux repas, s'absorbent cependant en grande quantité. Exemple : Saint-Honoré dont on boit jusqu'à 800 grammes par jour.

CHAPITRE III

MARCHE GÉNÉRALE DE L'ANALYSE

Précipitation de l'arsenic par le procédé de M. Gautier.

Nous avons classé les eaux minérales en deux séries :
1° eaux ne présentant ni flocons en suspension, ni dépôts ; 2° eaux présentant des flocons en suspension ou abandonnant un dépôt au fond de la bouteille.

PREMIÈRE SÉRIE

On prend un litre d'eau à analyser. On le fait bouillir avec 10 centimètres cubes de réactif au sulfate ferrique (réactif Gautier). On retire du feu et on laisse refroidir. On précipite par l'ammoniaque et on fait bouillir de nouveau. Après quelques minutes d'ébullition on retire de nouveau du feu. On laisse se déposer l'hydrate ferrique. On décante et on centrifuge. On dissout le dépôt centrifugé dans 10 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué à 1/6 et on introduit cette solution dans l'appareil de Marsh. Lorsqu'on fait bouillir l'eau à analyser avec du réactif il se produit presque toujours une précipitation partielle de

l'hydrate ferrique. Cette précipitation ne gênant pas la marche analytique il n'y a pas à en tenir compte.

Lorsqu'on dissout le dépôt centrifugé dans l'acide sulfurique dilué, ce dépôt n'est pas entièrement soluble, il faut l'agiter jusqu'à disparition des dernières parcelles rougeâtres d'hydrate ferrique. Il reste alors au fond de la solution un dépôt blanc de sulfates insolubles. On introduit tout dans l'appareil, solution et dépôt.

SECONDE SÉRIE

Nous aurions pu traiter ces eaux sans tenir compte des flocons, mais nous avons cru bon d'analyser séparément l'eau et les flocons.

On prend un litre d'eau à analyser, on centrifuge et on recueille la partie liquide qu'on analyse comme une eau de la première série (la centrifugation dans ce cas est parfois assez longue mais, cependant, elle est encore préférable, même alors, à la filtration qui serait excessivement longue).

Quant au dépôt, on le dissout dans 5 à 10 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué à 1/6. On complète à un litre avec de l'eau distillée privée d'arsenic et on continue l'analyse comme précédemment.

Certaines eaux limpides peuvent abandonner un dépôt dans la bouteille. Nous les classons parmi les eaux de la seconde série. On analyse d'une part l'eau comme une eau de la première série et, d'autre part, le dépôt comme les flocons d'une eau de la seconde série en le dissolvant dans 5 à 10 centimètres cubes d'acide sulfurique, etc.

REMARQUES

Si l'on analysait une eau sulfureuse comme Uriage ou Saint-Honoré exactement suivant les indications ci-dessus, il se produirait une cause d'erreur. Du soufre se déposerait avec l'arsenic. Le soufre provenant de la dissociation de l'hydrogène sulfuré se dépose en grande partie un peu avant l'anneau d'arsenic, mais cet anneau est néanmoins souillé par un peu de soufre et l'on ne peut plus dès lors comparer l'anneau arsenical ainsi obtenu avec les anneaux types. De plus, une partie de l'arsenic peut même se précipiter à l'état de sulfure dans le flacon à production d'hydrogène et échapper par conséquent à l'analyse. Donc, lorsqu'on aura une eau sulfureuse à analyser, il faudra en chasser l'hydrogène sulfuré. Pour cela, on fait bouillir longtemps l'eau avant d'y ajouter les 10 centimètres cubes de réactif. Il faut avoir soin de maintenir l'ébullition jusqu'au moment où les vapeurs qui se dégagent ne noircissent plus un papier-filtre qu'on a imprégné d'une solution d'acétate ou d'azotate de plomb.

CHAPITRE IV

PURIFICATION DES RÉACTIFS

1^o RÉACTIFS DIVERS

Généralités.

Dans la recherche de l'arsenic, on emploie divers réactifs, tels que zinc, acide sulfurique, acide azotique, eau distillée, hydrogène sulfuré. Il est naturellement nécessaire de se servir de réactifs exempts d'arsenic ou en contenant le moins possible. Dans le cas où les réactifs en contiennent on ne peut affirmer la présence de ce métalloïde que si la quantité trouvée est supérieure à la quantité introduite par les réactifs.

Étudions successivement ces divers produits au point de vue de l'arsenic qu'ils peuvent renfermer.

Zinc ¹.

On prépare dans le commerce du zinc distillé très pur. Pour 50 grammes de ce métal, la quantité d'arsenic est indosable.

Pour avoir du zinc exempt d'arsenic, on fond du

¹ Bibliographie : A. Mouneyrat, *l'Arsenic organique (Biologie)*, p. 33.

zinc ordinaire dans un creuset avec du chlorure d'ammonium et l'on brasse vivement le mélange à l'aide d'un bâton en bois vert. L'arsenic se volatilise sous forme de chlorure avec un peu de zinc et l'excès de sel ammoniac. Quand l'opération est terminée, on distille le zinc dans une cornue en séparant les premières portions.

Acide sulfurique ¹.

On trouve dans le commerce de l'acide sulfurique pur qui est exempt d'arsenic : quantité indosable pour 20 grammes d'acide.

Pour le purifier on le dilue avec quatre parties d'eau contenant en dissolution de 1/1.000 à 2/1.000 de sulfate d'argent ; on ajoute un peu d'anhydride sulfureux, on fait bouillir jusqu'à disparition d'odeur et l'on traite par l'hydrogène sulfuré pur jusqu'à ce que le liquide refroidi soit bien saturé. Après vingt-quatre heures en flacon bouché, on filtre le dépôt de sulfure d'argent qui fixe le sulfure d'arsenic ; on chasse l'hydrogène sulfuré par ébullition ; on filtre à nouveau s'il y a du soufre ; enfin l'on concentre, s'il est nécessaire. Autant que possible on ne fait bouillir l'acide que dans la porcelaine et le platine.

Acide azotique ².

L'acide azotique est vendu dans le commerce purifié

¹ Bibliographie : A. Mouneyrat, *l'Arsenic organique (Biologie)*, p. 34.

² Bibliographie : G. Bertrand, Recherches sur l'existence normale de l'arsenic dans l'organisme (*Campagnes scientifiques du prince de Monaco*, 1903, fasc. 24).

d'après les procédés de M. G. Bertrand. Il contient une quantité d'arsenic pour ainsi dire négligeable.

On distille de l'acide azotique après l'avoir mélangé à 1/10 de son poids d'acide sulfurique pur. Ce dernier retient presque tout l'arsenic. Après plusieurs opérations semblables, on obtient un réactif aussi pur qu'on le désire.

Eau distillée.

L'eau distillée contient toujours de l'arsenic. Voici les chiffres indiqués par M. le professeur Armand Gautier : eau distillée à l'alambic de cuivre étamé (eau additionnée de 1 gramme CO^3Na^2 par litre) : 0 mm. 0007 arsenic. Eau distillée à la cornue de verre avec 1 pour 100 CO^3NaH pur : 0 milligr. 0011 arsenic. L'eau distillée introduit donc une quantité appréciable d'arsenic. Aussi avons-nous pensé qu'il était préférable d'en restreindre le plus possible l'emploi et de le remplacer par de l'eau potable ordinaire. L'eau que nous avons employée et qui est celle qui sert à l'alimentation de la ville de Lyon contient moins de 0 milligr. 00002 d'arsenic par litre (voir chapitre VII). Mais dans certains cas (par exemple : préparation de la solution titrée d'arsénite de potasse), il nous a fallu employer l'eau distillée, nous avons alors purifié cette eau en précipitant l'arsenic par le réactif de M. A. Gautier.

Hydrogène sulfuré¹.

Reste enfin l'hydrogène sulfuré. Ce gaz contient

¹ Bibliographie : A. Gautier, Purification de l'hydrogène sulfuré

lourjours de l'arsenic. M. A. Gautier a montré que l'hydrogène sulfuré barbotant à travers 4 ou 5 laveurs à acide ou à eau contenait 0 milligr. 08 arsenic pour un courant passant bulle à bulle durant deux heures dans de l'acide azotique chauffé à 80 degrés. Lorsqu'en plus des laveurs, on ajoute un tube chauffé au rouge naissant dans lequel passe l'hydrogène sulfuré, il n'y a plus que 0 milligr. 004 arsenic pour un courant passant comme précédemment bulle à bulle durant deux heures dans de l'acide azotique chaud. Enfin lorsqu'on le purifie selon les procédés de M. A. Gautier, on n'obtient dans les mêmes conditions que 0 milligr. 0008 d'arsenic (ce procédé est décrit dans ce même chapitre à l'occasion de la préparation du sulfate ferrique pur). L'erreur n'est donc que de près de 1/1.000 de milligramme. Elle est néanmoins appréciable lorsqu'on se sert d'hydrogène sulfuré pour précipiter l'arsenic à l'état de sulfure qu'on introduit directement dans l'appareil de Marsh. Mais comme nous ne nous sommes servi d'hydrogène sulfuré qu'au début de la préparation du réactif au sulfate ferrique et que ce réactif a été ultérieurement privé d'arsenic par diverses opérations, la quantité de 1/1000 de milligramme d'arsenic introduite ne présente aucun inconvénient.

pour la recherche de l'arsenic (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXIX, 1903, p. 867-868).

2° RÉACTIF ARMAND GAUTIER ¹

Principe du réactif.

Lorsque dans une solution aqueuse où se trouve un sel arsenical minéral on fait naître un précipité de sesquioxyde de fer $\text{Fe}^2(\text{OH})^6$, ce sesquioxyde de fer en se précipitant enlève tout l'arsenic de la solution et le précipite par conséquent.

Préparation et purification.

On dissout 200 grammes de sulfate ferreux commercial dans un litre d'eau ordinaire qu'on additionne auparavant de 50 grammes d'acide sulfurique pur. On fait passer à chaud un courant d'hydrogène sulfuré provenant d'un appareil à production continue et préparé à l'aide d'acide chlorhydrique ordinaire et de sulfure de fer du commerce. Cet hydrogène sulfuré est impur et contient de l'hydrogène arsénié. Il s'agit donc de le purifier.

Pour cela le gaz traverse d'abord un premier flacon laveur contenant de l'eau acidulée par SO^4H^2 , puis un second laveur à eau ordinaire. Il se rend ensuite dans une colonne verticale de 30 centimètres, renfermant de la pierre ponce imbibée d'eau acidulée par SO^4H^2 . Au sortir de cette éprouvette à pied, il traverse un tube à combustion rempli de fragments de verre (les fragments sont maintenus à l'aide de tampons de laine de verre placés à chaque extrémité du tube). Ce tube est porté au rouge sombre à l'aide d'une grille à ana-

¹ Bibl. A. Gautier, *Comptes Rendus de l'Académie des sciences*, t. CXXXVII, p. 159-163.

lyse sur une longueur de 50 centimètres. Le gaz se rend ensuite dans un barboteur contenant une solution concentrée de sulfure de baryum et dans un autre barboteur à eau. Il passe à travers un tube de 25 centimètres de longueur, renfermant du coton desséché à 120 degrés. Il se rend enfin dans le ballon contenant la solution de sulfate ferreux.

On fait ainsi passer pendant 3 heures le courant d'hydrogène sulfuré pur à la vitesse d'une bulle par seconde. On filtre plusieurs fois la solution de sulfate ferreux. On fait bouillir et on oxyde à chaud par 56 grammes d'acide azotique pur. On filtre. On introduit la solution dans un grand vase à précipiter, et l'on précipite à l'aide de 350 centimètres cubes d'ammoniacque pure qu'on verse peu à peu et en agitant. On obtient ainsi de l'hydrate ferrique qu'on lave par plusieurs décantations successives. On filtre et on recueille le précipité qu'on dissout à froid dans une solution de 50 centimètres cubes d'acide sulfurique dans 500 centimètres cubes d'eau ordinaire. Mais ce sulfate ferrique que nous obtenons ainsi, contient encore des traces sensibles d'arsenic. Il s'agit de les enlever. Pour cela, on fait digérer pendant 3 jours le sulfate ferrique avec 25 grammes de zinc distillé pur et 30 centimètres cubes d'acide sulfurique. (Pour que le zinc soit bien attaqué par l'acide, avant de l'introduire dans la solution, on le met dans un entonnoir où on l'humecte avec 2 ou 3 centimètres cubes d'une solution à 1 100 de chlorure de platine : on le lave ensuite longuement avec de l'eau ordinaire). On porte à l'ébullition dans le vide pendant 20 à 25 minutes. (Cet appareil à ébulli-

tion dans le vide se compose d'un ballon à fond rond dans lequel on introduit la solution qu'on veut faire bouillir. Ce ballon est placé sur un bain-marie. Il est mis en relation avec un réfrigérant ascendant de Liébig. Le vide est fait à l'aide d'une trompe à eau). On décante de façon à enlever le zinc. La solution est ensuite oxydée à chaud par 70 centimètres cubes NO^3H et 25 centimètres SO^4H^2 . On filtre. Cette solution est de nouveau mise dans un grand vase à précipiter, et on en précipite une seconde fois l'hydrate ferrique par de l'ammoniaque pure. (550 centimètres cubes NH^3). On emploie une plus grande quantité d'ammoniaque que dans la première précipitation de l'hydrate ferrique car, en même temps que cet hydrate, se précipite de l'oxyde de zinc qu'il faut dissoudre dans un excès d'ammoniaque. On lave le précipité par de nombreuses décantations successives. On filtre. On dissout l'hydrate à froid dans une solution de 50 centimètres cubes d'acide sulfurique dans 500 centimètres cubes d'eau ordinaire bouillie.

10 centimètres cubes de ce réactif contiennent 30 centigrammes de Fe^2O^3 .

Essai.

Voici les constatations faites par M. A. Gautier avec ce réactif : Si l'on prend 2 litres d'eau distillée et qu'on les évapore en présence de 40 grammes d'acide azotique et 10 grammes d'acide sulfurique purs et si, après avoir chauffé jusqu'à commencement d'apparition des vapeurs sulfuriques, on étend d'eau et on verse dans l'appareil de Marsh, on obtient 0 milligr. 0011

d'arsenic par litre pour une eau distillée à la cornue de verre, après addition de 5 grammes CO^3Na^2 pur par litre d'eau.

Un litre de cette eau si faiblement arsenicale est porté à l'ébullition après addition de 5 centimètres cubes de la solution ferrique précédente ; après refroidissement, on sature par quelques gouttes d'ammoniaque pure et après avoir fait bouillir quelques instants, on filtre. La liqueur filtrée totale, évaporée en présence d'acide azotique et sulfurique purs, est chauffée jusqu'au départ de l'acide azotique, étendue d'eau et versée dans l'appareil de Marsh. Elle ne donne plus trace d'arsenic.

A 2 litres de cette eau ainsi complètement privée d'arsenic, on ajoute 0 milligramme 002 d'arsenic sous forme d'arsénite de soude, puis 5 centimètres cubes de la liqueur ferrique ci-dessus. On porte à l'ébullition, on alcalinise par quelques gouttes d'ammoniaque, et l'on recueille le précipité qu'on dissout dans un léger excès d'acide sulfurique : le sulfate ainsi formé est versé directement dans l'appareil de Marsh. On obtient :

Arsenic ajouté aux 2 litres d'eau.	0 milligr. 002
Arsenic trouvé	0 milligr. 002

La totalité de l'arsenic a donc été entraînée par le fer.

Il en est de même si l'eau ainsi additionnée de 1 milliardième de son poids d'arsenic est évaporée au préalable au quart de son volume et traitée ensuite comme ci-dessus par le sel ferrique.

Ainsi, 1 millième de milligramme d'arsenic par litre d'eau, est entièrement recueilli par le précipité ferrique qui se forme à chaud, et où l'arsenic peut être

exactement et directement dosé à l'appareil de Marsh.

Comme contre-épreuve de cette expérience, à 1 litre d'eau distillée, on ajoute 0 milligr. 050 d'arsenic, puis 5 centimètres cubes de la liqueur ferrique; on porte à l'ébullition, et l'on filtre après neutralisation par l'ammoniaque pure. La liqueur filtrée est additionnée comme ci-dessus de 20 grammes d'acide azotique et 10 grammes d'acide sulfurique, puis on chasse l'eau et l'acide azotique par la chaleur, et l'on verse dans l'appareil de Marsh : l'arsenic trouvé est totalement nul.

Ainsi, le sel polyferrique qui se précipite dans ces conditions, entraîne si bien la totalité de l'arsenic présent, qu'on n'en retrouve plus la moindre trace dans la liqueur et qu'une dose aussi faible qu'un millième de milligramme par litre d'eau peut être ainsi exactement recueillie et dosée.

CHAPITRE V

L'APPAREIL DE MARSH

MODIFIÉ PAR M. LE PROFESSEUR A. GAUTIER¹

Description des diverses parties de l'appareil.

C, Cristallisoir rempli d'eau froide sur laquelle flotte une rondelle de bois destinée à maintenir l'équilibre de l'appareil en cas de choc. L'eau a pour but de refroidir le flacon à production d'hydrogène.

F, Flacon à trois tubulures, de 80 centimètres cube de capacité.

E, Ampoule à robinet.

r, Robinet.

t, Tube légèrement échancré par le bas et pénétrant jusqu'au fond du flacon F.

V, Verre à pied destiné à recevoir l'eau du flacon F.

P, Caoutchouc à pince.

a, Tube courbé dont l'extrémité de la branche verticale plonge dans V.

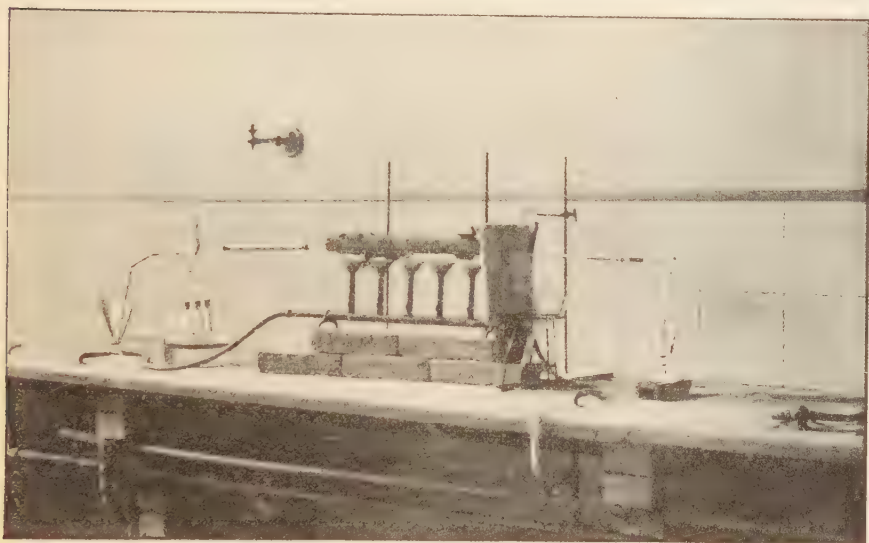
b, Tube courbé pénétrant au fond du flacon F.

c, Tube courbé dépassant à peine le bouchon et taillé en biseau.

¹ Bibliographie : A. Gautier, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXXVII, p. 159-163.

B, Boule soufflée dans la partie verticale du tube *c* et destinée à retenir la plus grande partie de l'eau entraînée par l'hydrogène.

D, Tube contenant du coton desséché à 120 degrés ; le coton retient les dernières traces d'humidité des gaz. Déshydratée à 120 degrés, la cellulose retient énergi-



Photographie de l'appareil.

quement la vapeur d'eau sans agir sur la composition du gaz comme le feraient le chlorure de calcium, la potasse ou l'acide sulfurique. La longueur de ce tube est de 22 centimètres.

T, Tube semi-capillaire en verre vert.

G, Gouttière formée de deux demi-cylindres en fonte. Le demi-cylindre inférieur est garni d'une couche de laine d'amiante, afin d'éviter la fusion du tube T par

un contact direct avec la fonte. La longueur de la gouttière est de 45 centimètres.

R, Rampe à gaz.

A, Carton d'amiante formant écran.

f, Papier-filtre faisant plusieurs fois le tour du tube, imbibé constamment d'eau froide et formant réfrigérant. La largeur du papier-filtre est de 4 centimètres.

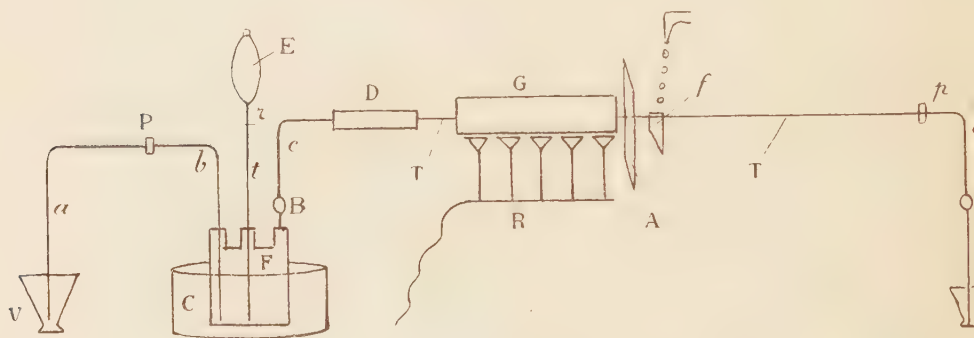


Schéma de l'appareil.

p, Caoutchouc à pince.

d, Tube courbé dont l'extrémité de la branche verticale plonge dans *v*.

b, Boule soufflée dans la partie verticale du tube *d* et destinée à retenir l'acide sulfurique de *v* en cas d'absorption.

v, Verre à pied contenant 2 à 3 centimètres cubes de SO_4H^2 pur. Cet acide formant pression, le gaz passe plus lentement dans le tube et As H^3 a ainsi beaucoup plus de chance d'être dissocié. SO_4H^2 sert, en outre, à empêcher l'entrée de l'air dans l'appareil par le tube *d*.

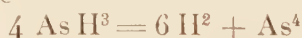
Fonctionnement de l'appareil.

On introduit dans le flacon F 20 grammes de zinc distillé pur et on met ce flacon dans le cristalliseur C qu'on remplit d'eau froide. On assujettit au flacon F les trois tubes *b*, *t* et *c* à l'aide de bouchons de liège neufs. On unit *a* à *b* à l'aide du caoutchouc à pince P et on fait plonger *a* dans V. On unit D d'une part à *c*, d'autre part à T à l'aide de bouchons de liège neufs. On unit T (après sa traversée de la gouttière G et du carton d'amiante A) à *d* par le caoutchouc à pince *p* et on fait plonger *d* dans *v*. On installe le papier-filtre qui sert de réfrigérant à 3 millimètres environ de A et on fait couler goutte à goutte sur ce papier de l'eau froide.

Les pinces P et *p* étant ouvertes, on remplit le flacon F d'eau ordinaire bouillie qu'on verse par l'ampoule E. On ferme le robinet *r* et la pince *p*. On introduit dans E de l'acide sulfurique dilué et froid et mêlé de quelques gouttes de solution de chlorure de platine (formule de cette solution : acide sulfurique 200 centimètres cubes ; eau ordinaire bouillie, 1.200 centimètres cubes ; solution de chlorure de platine à 1 pour 100, X gouttes). On fait couler cette solution de E en F à l'aide du robinet *r*. Le dégagement gazeux commence aussitôt et la pression de l'hydrogène formé chasse l'eau de F en V par l'intermédiaire des tubes *b* et *a*. (Si l'eau ne passait pas de F en V ou ne passait que trop lentement, cela proviendrait de la non étanchéité de l'appareil. Il faudrait changer le ou

les bouchons dont la fermeture serait insuffisante et recommencer l'expérience). On ferme P. On ouvre *p* et l'on allume la rampe à gaz. On laisse ainsi fonctionner l'appareil à blanc pendant 4 à 5 minutes. On introduit alors en E la solution à analyser et l'on ouvre très légèrement le robinet *r*. Il faut environ trois heures pour faire écouler la solution à analyser de E en F. On lave avec de l'acide sulfurique dilué et froid ayant servi auparavant à rincer les récipients ayant contenu le liquide à analyser. (Formule de cette solution : SO^4H^2 , 100 centimètres cubes ; H^2O ordinaire bouillie, 900 centimètres cubes). Il faut une heure environ pour faire écouler cette solution sulfurique de E en F. Enfin on lave une dernière fois avec une solution sulfurique plus concentrée (SO^4H^2 , 100 centimètres cubes ; H^2O ordinaire bouillie, 500 centimètres cubes) qu'on fait écouler de E en F pendant une durée de demi-heure à une heure environ.

Durant cette opération l'hydrogène arsénié est dissocié par la chaleur sur le parcours du tube T chauffé par la rampe à gaz,



et l'arsenic se condense dans la partie du tube refroidie par le réfrigérant.

Remarque : L'anneau d'arsenic apparaît entre cinq minutes et une heure.

Précautions à prendre.

On doit employer des tubes en verre vert d'1 millimètre de diamètre intérieur. Lorsque le diamètre est

très grand, la portion d'As H³ qui passe le plus près de l'axe du tube est insuffisamment chauffée et de ce fait non totalement dissociée.

Le lavage des tubes doit se faire à l'acide sulfurique chaud ou à l'eau régale, puis à l'eau ordinaire et enfin à l'alcool et à l'éther. On les dessèche complètement.

Il est absolument nécessaire de laisser un intervalle de quelques millimètres entre le carton d'amiante A et le réfrigérant en papier-filtre *f*. On évite ainsi la rupture du tube.

Il faut condenser l'anneau sur un petit espace.

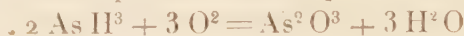
Il ne faut pas employer de sels de cuivre pour exciter le zinc. Il arrive souvent, en effet, que l'on ajoute I goutte ou II de solution de SO⁴Cu pour déterminer l'attaque du zinc par l'acide étendu. En présence du zinc, les sels de cuivre donnent naissance avec une partie de la solution à des arséniures de cuivre très difficiles à transformer en hydrogène arsénié, de sorte qu'une certaine quantité d'arsenic est retenue dans l'appareil et échappe ainsi à l'analyse. C'est pour cela que l'on doit employer une solution de chlorure de platine pour déterminer la formation de l'hydrogène.

Il faut chauffer le tube T avant de verser la liqueur suspecte de E en F, sinon, les premières portions d'hydrogène arsénié qui passeraient dans le tube T ne se dissocieraient pas, la température n'étant pas assez élevée. L'hydrogène arsénié continuant sa marche par *d* s'échapperait dans l'atmosphère, après avoir barboté à travers l'acide sulfurique du verre *v*.

Il est préférable d'employer de l'eau ordinaire à la

place de l'eau distillée pour les raisons indiquées au chapitre IV.

Il faut éviter l'oxydation de l'anneau. L'arsenic, facilement oxydable, peut passer à l'état d'anhydride arsénieux blanc, plus difficile à apercevoir :



C'est d'ailleurs dans ce but que l'on emplit au début de l'expérience le flacon F d'eau bouillie et que l'on évite constamment la communication de l'intérieur du tube à analyse avec l'atmosphère. C'est aussi pour cela que, dans la préparation du réactif au sulfate ferrique, nous dissolvons, en dernier lieu, l'hydrate ferrique dans de l'acide sulfurique dilué avec de l'eau ordinaire bouillie et que nous n'employons pour les diverses solutions sulfuriques que de l'eau bouillie.

Il faut aussi éviter de trop diluer l'hydrogène arsénié, sans quoi, l'hydrure arsenical ne serait pas complètement décomposé et passerait dans le tube *d*, traverserait l'acide sulfurique du verre *v* et pénétrerait dans l'atmosphère. Pour cela, il faut dissoudre la solution arsenicale dans le minimum possible d'acide sulfurique.

Le dégagement gazeux doit être très lent (sinon une partie de l'hydrure d'arsenic échapperait à la décomposition). Il doit, de plus, être très régulier, afin que l'anneau se dépose au même endroit du tube, du commencement à la fin de l'opération. La vitesse doit être de 4 à 5 centimètres cubes par minute.

Il est bon d'éviter la présence de parcelles de zinc entre le fond du flacon F et l'extrémité du tube *b*. S'il y avait du zinc, de l'hydrogène se dégagerait par le tube et, après la fermeture de la pince P, occuperait

une longueur plus ou moins grande au sommet du tube *b*. De l'hydrure d'arsenic accompagnerait l'hydrogène et resterait ainsi emprisonné, ne concourant, par conséquent, pas à la formation de l'anneau d'arsenic. Il faut prendre les mêmes précautions avec le tube *t*.

En remplissant le flacon F d'eau bouillie, il ne faut pas laisser entrer de l'air par le tube *t*. Pour cela, il s'agit simplement de ne pas laisser écouler complètement l'eau par le tube *t*. On ferme le robinet *r*, lorsqu'il n'y a plus que quelques gouttes d'eau dans l'ampoule E. Si le flacon F n'est pas plein, ajouter de nouveau de l'eau dans l'ampoule, ouvrir le robinet et le fermer lorsque l'eau est presque complètement écoulee en F. On opère ainsi jusqu'à ce que F soit plein. L'introduction de l'air dans l'appareil par le tube *t* présenterait un double inconvénient : 1° possibilité d'oxydation de l'anneau ; 2° difficulté de vaincre la pression de l'air dans le tube *t*. Pour vaincre cette pression, il faudrait que l'ampoule à robinet fût pleine de liquide. Lorsque la pression du liquide dans l'ampoule diminue, il ne peut plus s'écouler de E en F, même si le robinet *r* est complètement ouvert.

Il faut que le tube T soit chauffé au rouge ; en outre, la chauffe de ce tube doit être régulière.

Les gaz doivent être secs. S'ils sont humides, l'anneau d'arsenic est disséminé, grenu, quelquefois peu ou pas visible. D'où nécessité de la boule B et du coton contenu dans D.

La laine d'amianté doit être changée après quatre ou cinq opérations.

CHAPITRE VI

ÉTABLISSEMENT D'UNE ÉCHELLE DE COMPARAISON MANIÈRE D'EXPRIMER LES RÉSULTATS

1° L'ÉCHELLE DE COMPARAISON

Conditions dans lesquelles on opère.

Comme il s'agissait d'établir une échelle de comparaison pour des analyses d'arsenic dans des eaux minérales, nous avons pensé qu'il était nécessaire de nous placer exactement dans les conditions où nous allions nous trouver. Nous avons donc opéré pour chaque degré de l'échelle sur un litre d'eau privée d'arsenic, dans laquelle nous avons introduit une quantité connue de ce métalloïde. Nous avons commencé par une eau dans laquelle nous avons mis par litre 1/1000 de milligramme d'arsenic, puis 2/1000, puis 3, 4, 6, 8 millièmes, etc. Nous avons introduit dans l'eau l'arsenic à l'état d'arsénite de potasse.

Préparation de la solution titrée d'arsénite de potasse ¹.

On met, dans un ballon jaugé d'une capacité de

¹ Bibliographie : Crolas et Moreau, *Précis de pharmacie chimique*, 3^e édition, Arsénites de potassium, p. 123-124.

1 litre, 1 gr. 32 d'anhydride arsénieux, 1 gr. 32 de carbonate de potasse pur et 1 à 2 centimètres cubes d'eau distillée. On chauffe très doucement jusqu'à dissolution. Il faut chauffer environ 2 à 3 minutes. On laisse refroidir. On complète à un litre avec de l'eau distillée, à la température de 15 degrés. (On complète à 15 degrés, car les ballons sont jaugés à cette température.)

On emploie dans cette préparation l'eau distillée, car l'eau ordinaire donnerait un précipité de carbonate de chaux, mais il faut priver d'arsenic cette eau distillée.

Pour cela, on la fait bouillir avec, par litre, 10 centimètres cubes de réactif Gautier, on laisse refroidir, on précipite par de l'ammoniaque et on fait bouillir de nouveau. Après quelques minutes d'ébullition, on retire du feu et on centrifuge. Le liquide clair est totalement privé d'arsenic.

Cette solution à 1 gr. 32 d'arsénite de potasse pour 1000 correspond à 1 gramme d'arsenic par litre. Appelons-la solution-mère arsenicale.

Préparation de solutions

à 1 milligramme, à 1 centigramme et à 1 décigramme d'As par litre.

On prend successivement 1, 10 et 100 centimètres cubes de la solution-mère arsenicale. On complète chaque fois à 1 litre à la température de 15 degrés, avec de l'eau distillée privée d'arsenic. On a ainsi trois solutions que nous appellerons respectivement A, B et C. La solution A contient 1 milligramme d'arsenic par

litre; la solution B, 1 centigramme et la solution C, 1 décigramme.

La solution A servira pour faire des anneaux-types d'arsenic de l'ordre du millième de milligramme. Il suffira pour cela de prendre 1 centimètre cube de cette solution et l'on aura un anneau correspondant à $1/1000$ de milligramme. On en prendra ensuite 2 centimètres cubes et l'on aura un anneau correspondant à $2/1000$ de milligramme. Avec 3, 4 centimètres cubes, on obtiendra des anneaux du type de 3, 4 millièmes de milligramme et ainsi de suite.

La solution B servira pour les anneaux-types de l'ordre du centième de milligramme. En prenant en effet 1, 2, 3 ou 4 centimètres cubes de cette solution, on obtiendra des anneaux de 1, 2, 3 ou 4 centièmes de milligramme.

La solution C servira enfin pour les anneaux-types de l'ordre du dixième de milligramme. Comme précédemment on prendra 1, 2 centimètres cubes de solution et l'on aura des anneaux correspondant à $1/10$, à $2/10$ de milligramme et ainsi de suite.

Exemple d'obtention d'un anneau.

Prenons comme exemple l'anneau correspondant à un millième de milligramme.

Pour obtenir cet anneau, on prend 1 centimètre cube de la solution A. On l'introduit dans 1 litre d'eau distillée privée d'arsenic. On ajoute 10 centimètres cubes de réactif Gautier. On porte à l'ébullition. On retire du feu et on laisse refroidir. On ajoute après refroidisse-

ment 15 centimètres cubes d'ammoniaque pure et on chauffe de nouveau jusqu'à ébullition qu'on maintient pendant 8 à 10 minutes. On retire alors du feu et on laisse reposer une demi-heure environ pour permettre au précipité de s'agglomérer et de se rassembler au fond du ballon. On décante alors la plus grande quantité possible de liquide surnageant en évitant, bien entendu, la perte de petites portions d'hydrate ferrique. On centrifuge, on dissout ensuite le dépôt dans 10 centimètres cubes d'acide sulfurique pur. On introduit enfin cette solution dans l'appareil de Marsh.

On pourrait au lieu de la centrifugation employer la filtration. Mais ce dernier procédé est beaucoup plus long. La centrifugeuse¹ dont nous nous sommes servi fait 2.500 tours à la minute et permet d'entraîner 4 tubes de 150 centimètres cubes chacun de capacité.

Une fois l'anneau obtenu, on ferme le tube aux deux extrémités à l'aide du chalumeau.

2^e MANIÈRE D'EXPRIMER LES RÉSULTATS

Dans les analyses d'eaux minérales (chapitre VII) nous indiquons d'abord les résultats en arsenic métalloïdique : As, et nous les traduisons ensuite en arséniate de soude anhydre : $\text{As O}_4 \text{ II Na}^2$, en arséniate de soude officinal : $\text{As O}_4 \text{ II Na}^2, 7 \text{ II}^2 \text{ O}$ et en arséniate de fer : $\text{As O}_4 \text{ II Fe}$. Actuellement en effet les analystes indiquent leurs résultats tantôt en As, tantôt en

¹ Centrifugeuse construite par Maury (Maison Maury, 7, quai Claude Bernard, Lyon).

$\text{As O}^4 \text{ H Na}^2$, tantôt en $\text{As O}^4 \text{ II Na}^2$, $7 \text{ H}^2 \text{O}$, tantôt enfin en $\text{As O}^4 \text{ II Fe}$. Quelques-uns, mais ils sont très rares, les indiquent en $\text{As}^2 \text{ O}^3$; nous avons jugé inutile de faire les calculs en anhydride arsénieux, afin de ne pas trop compliquer les chiffres que nous donnons. Il suffit d'ailleurs pour traduire les résultats en $\text{As}^2 \text{ O}^3$ de multiplier le chiffre indiqué pour l'arsenic métalloïdique par 2,64. Rappelons qu'au début des recherches de l'arsenic dans les eaux, on indiquait les résultats en anhydride arsénieux, en anhydride arsénique, en arséniate de soude, en arséniate de chaux ou en arséniate de fer.

CHAPITRE VII¹

LES EAUX MINÉRALES DE TABLE² LEUR TENEUR EN ARSENIC

1^o LES EAUX DE VICHY

SOURCES GRANDE-GRILLE, PUIT-CHOMEL, HÔPITAL,
CELESTINS, HAUTERIVE

Eaux bicarbonatées sodiques.

Eaux limpides fortement alcalines et possédant une saveur de lessive qui n'a rien de désagréable à cause du gaz carbonique qui s'y trouve abondamment. Les sources d'Hauterive et des Célestins ont un goût piquant et aigrelet. Grande-Grille et Chomel ont une légère odeur sulfureuse. Vichy-Célestins et Vichy-Hauterive sont froides. Les sources Chomel, Grande-Grille et Hôpital sont thermales.

Modes d'administration. Comme cure, en boissons, le matin à jeun. Comme eaux de table *ad libitum*, pures ou coupées avec du vin.

¹ Bibliographie : A. Gautier, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1903, t. I, p. 863; Jacquot et Willm., *les Eaux minérales de la France*; Émile Fleury, *Précis d'hydrologie*, 2^e partie : Eaux minérales.

² Les eaux ont été prises aux dépôts telles qu'elles sont livrées à la consommation.

Grande-Grille.

PAR LITRE

As.	o	milligr.	80	(Bouquet 1854-55)
As.	o	—	32	(Willm 1881-82)
As.	o	—	28	(Gautier 1903)
As O ⁴ H Na ²	o	—	620	—
As O ⁴ H Na ² , 7 H ² O	1	—	040	—
As O ⁴ H Fe	o	—	653	—

Puits-Chomel.

PAR LITRE

As.	o	milligr.	80	(Bouquet 1854-55)
As.	o	—	32	(Willm 1881-82)
As.	o	—	24	(Gautier 1903)
As O ⁴ H Na ²	o	—	595	—
As O ⁴ H Na ² , 7 H ² O	o	—	998	—
As O ⁴ H Fe	o	—	627	—

Hôpital.

PAR LITRE

As.	o	milligr.	80	(Bouquet 1854-55)
As.	o	—	48	(Willm 1881-82)
As.	o	—	14	(Gautier 1903)
As.	o	—	14	(Chauvin 1909)
As O ⁴ H Na ²	o	—	339	—
As O ⁴ H Na ² , 7 H ² O	o	—	582	—
As O ⁴ H Fe	o	—	366	—

Célestins.

PAR LITRE

As.	1	milligr.	10	(Bouquet 1854-55)
As.	0	—	30	(Willm 1881-82)
As.	0	—	12	(Gautier 1903)
As.	0	—	11	(Chauvin 1909)
As O ⁴ A Na ²	0	—	273	—
As O ⁴ H Na ² , 7 H ² O	0	—	458	—
As O ⁴ H Fe	0	—	287	—

Hauterive.

PAR LITRE

As.	0	milligr.	80	(Bouquet 1854-55)
As.	0	—	32	(Willm 1881-82)
As.	0	—	31	(Gautier 1903)
As O ⁴ H Na ²	0	—	769	—
As O ⁴ H Na ² , 7 H ² O	1	—	290	—
As O ⁴ H Fe	0	—	810	—

2^e EAUX DE LA PREMIÈRE SÉRIE

**Châtel-Guyon, Contrexéville, Evian, Orezza, Saint-Galmier
Saint-Honoré, Uriage, Vittel.**

Châtel-Guyon.

SOURCE GUBLER

Eau bicarbonatée chlorurée sulfatée.

Eau limpide, légèrement salée.

Comme cure, se boit trois fois par jour, tiède ou froide, une heure avant les trois principaux repas, par doses purgatives allant de 125 à 400 grammes par prise,

de façon à ne guère dépasser le litre *pro die*. Cette cure agissant par action cumulative, se prolonge cinq à six semaines.

Comme eau de table et de régime est bue quantité *ad libitum*, mêlée à une infusion aromatique chaude pour les dyspeptiques et les douloureux, sinon coupée avec du vin blanc léger qui la rend très agréable en exaltant sa teneur gazeuse.

PAR LITRE

As.	o milligr.	344 (Willm 1879)	
As.	o —	073 (Chauvin 1909)	
As O ⁴ H Na ²	o —	180	—
As O ⁴ H Na ² , 7 H ² O	o —	302	—
As O ⁴ H Fe	o —	190	—

Contenance de la bouteille : 963 centimètres cubes. Arsenic par bouteille : o milligr. 07.

Contrexéville.

SOURCE DU PAVILLON

Eau sulfatée calcique.

Eau froide, très limpide, inodore, de saveur fraîche, un peu styptique.

La cure est essentiellement une cure de boisson. L'eau s'y boit le matin, de très bonne heure, à jeun, par grands verres, à doses quotidiennement progressives.

Le verre de la station est de 333 grammes. Les abus d'autrefois ont disparu. Aujourd'hui le buveur commence le plus souvent le premier jour par quelques demi-verres pour prendre, au milieu de la saison, six

grands verres au maximum, à un quart d'heure d'intervalle, dose qu'il dépasse rarement, et au-dessous de laquelle il reste souvent.

La cure du matin doit finir deux heures avant le repas. Le malade marche entre chaque verre et se promène encore après le dernier. On boit peu l'après-midi.

Action physiologique. Les premiers verres d'eau, par leur fraîcheur et grâce au froid du matin, produisent généralement une légère sensation de constriction à l'estomac. (C'est pour éviter ce léger malaise, qu'on fait souvent aujourd'hui débiter par des demi-verres ou qu'on fait quelquefois mettre un peu d'eau chaude dans le premier.)

PAR LITRE

As. traces (Debray 1864)
As. . . moins de 0 milligr. 0001 (Chauvin 1909)

Evian.

SOURCE CACHAT

Eau oligo-métallique.

Eau limpide, incolore, inodore, d'une saveur très agréable, fraîche, très aérée, légère. Eau très peu minéralisée.

Mode d'administration : 5 à 15 verres le matin à jeun ou à table, *ad libitum*, mélangée au vin.

PAR LITRE

As. . . moins de 0 milligr. 0001 (Chauvin 1909)

Orezza.*Eau ferrugineuse.*

Eau aigrette, piquante, avec un goût nettement ferrugineux. Eau peu minéralisée, mais très gazeuse.

Pendant longtemps, on a fait usage de l'eau minérale à jeun, les buveurs avalaient de nombreux verres d'eau sans absorber aucune nourriture et l'on constatait fréquemment que ce liquide froid excitant était mal supporté, et cela, à cause de la vacuité de l'estomac. Aussi l'on conseille maintenant de prendre auparavant soit du bouillon, soit un potage, soit du café au lait, soit des œufs à la coque. Il est même bon parfois de manger dans l'intervalle des verres. Le mouvement en outre est préférable à l'immobilité entre l'absorption des verres. La dose des vingt-quatre heures est d'un demi-litre à un litre et demi.

Une dose trop forte produit de l'ivresse, une tendance à l'ébriété, parfois même de la somnolence, de la lassitude.

Comme eau de table, on la boit mélangée au vin ou à la bière, la dose moyenne étant d'un litre par jour (un demi-litre à chaque repas).

PAR LITRE

As.	traces	(Poggiale 1853)
As	0 milligr. 002	(Chauvin 1909)
As O ⁴ H Na ²	0 — 005	—
As O ⁴ H Na ² , 7 H ² O	0 — 008	—
As O ⁴ H Fe	0 — 005	—

Contenance de la bouteille : 982 centimètres cubes : 0 milligr. 002.

Saint-Galmier.

SOURCE BADOIT

Eau acidule.

Eau acidule, froide, limpide, de saveur aigrette.

Mode d'administration: Eau de table, *ad libitum*, avec ou sans vin.

PAR LITRE

As . . . moins de 0 milligr. 001 (Chauvin 1909)

Saint-Honoré.

Eau sulfureuse sodique.

Eau limpide, onctueuse, à odeur plus ou moins prononcée. La sulfuration de cette eau est entièrement due à de l'hydrogène sulfuré. Eau faiblement minéralisée.

Modes d'administration: Pure ou mélangée avec moitié de lait chaud ou de sirop de gomme à la dose de deux à trois verres le matin à jeun et avant le repas du soir, pendant une vingtaine de jours. Employée quelquefois à la dose de 100 à 800 grammes, divisée en plusieurs prises dans la journée.

PAR LITRE

As	0 milligr.	096	Willm 1891)
As.	0	—	091 (Chauvin 1909)
As O ¹ H Na ²	0	—	221 —
As O ¹ H Na ² , 7 H ² O	0	—	380 —
As O ¹ H Fe	0	—	238 —

Contenance de deux bouteilles: 985 centimètres cubes.
Arsenic par deux bouteilles; 0 milligr. 09.

Uriage.

Eau chlorurée sulfurée.

Eau limpide, tempérée, à odeur sulfureuse.

Modes d'administration : A la dose de quatre à six verres est purgative ; un ou deux verres par jour, est alors dépurative.

PAR LITRE

As	o milligr.	17	(Willm 1888)
As.	o —	050	(Chauvin 1909)
As O ⁴ H Na ²	o —	125	—
As O ⁴ H Na ² , 7 H ² O	o —	210	—
As O ⁴ H Fe	o —	132	—

Contenance de la bouteille : 990 centimètres cubes. Arsenic par bouteille : o milligr. 05.

Vittel.

GRANDE-SOURCE

Eau sulfatée calcique.

Eau limpide, froide.

Modes d'administration : Plusieurs verres à jeun par 25 centilitres de quart d'heure en quart d'heure ou une à deux bouteilles par jour à table.

PAR LITRE

As.	»	(Willm 1879)
As.	o milligr.	007 (Chauvin 1909)
As O ⁴ H Na ²	o —	018 —
As O ⁴ H Na ² , 7 H ² O	o —	030 —
As O ⁴ H Fe	o —	019 —

Contenance de la bouteille : 970 centimètres cubes. Arsenic par bouteille ; o milligr. 007.

3° EAUX DE LA SECONDE SÉRIE

**Brides-les-Bains, Bussang, Couzan, Martigny-les-Bains,
Royat, Saint-Alban, Saint-Romain-le-Puy,
Vals, Condillac,**

Remarques. — Les flocons ferrugineux ont toujours entraîné la totalité de l'arsenic. Pour aucune des analyses suivantes nous n'en avons trouvé dans le liquide clair après centrifugation.

Brides-les-Bains.

Eau chlorurée sulfatée.

Eau thermale, inodore, légèrement gazeuse, de saveur salée et quelque peu styptique.

Modes d'administration: Apéritive à petites doses: un à deux verres le matin à jeun; au-delà de quatre verres, devient purgative.

PAR LITRE

As.	0	milligr.	192	(Willm 1888)
As.	0	—	061	(Chauvin 1909)
As O ⁴ H Na ²	0	—	151	—
As O ⁴ H Na ² , 7 H ² O	0	—	253	—
As O ⁴ H Fe	0	—	159	—

Contenance de la bouteille: 985 centimètres cubes. Arsenic par bouteille: 0 milligr. 06.

Bussang.

Eau ferrugineuse.

Eau froide, gazeuse.

Modes d'administration : A jeun ou aux repas, *ad libitum*, mélangée à du vin.

PAR LITRE

As	o milligr.	268	(Willm 1879)
As	o —	460	(Wurtz)
As	o —	068	(Chauvin 1909)
As O ⁴ H Na ²	o —	167	—
As O ⁴ H Na ² , 7 H ² O	o —	281	—
As O ⁴ H Fe	o —	176	—

Contenance de la bouteille : 962 centimètres cubes.
Arsenic par bouteille : o milligr. 065.

Couzan.

SOURCE BRAULT

Eau acidule.

Eau acidule, froide, quelque peu ferrugineuse, riche en gaz carbonique.

Mode d'administration : A table, *ad libitum*, pure ou mélangée à du vin.

PAR LITRE

As	traces	(Chevallier et Schaeufèle 1847)
As	o milligr.	336 (Ed. Bonjean 1848)
As	o —	014 (Chauvin 1909)
As O ⁴ H Na ²	o —	034 —
As O ⁴ H Na ² , 7 H ² O	o —	058 —
As O ⁴ H Fe	o —	036 —

Contenance de la bouteille : 858 centimètres cubes.
Arsenic par bouteille : o milligr. 012.

Martigny-les-Bains.

SOURCE DU PARC

Eau sulfatée calcique.

Eau froide, incolore, inodore, agréable à boire.

Modes d'administration : Plusieurs verres à jeun.
Quelquefois aux repas, *ad libitum*.

PAR LITRE

As.	»	(Willm 1879)
As.	moins de 0 milligr. 001	(Chauvin 1909)

Royat.

SOURCE SAINT-MART

Eau bicarbonatée chlorurée.

Eau tempérée, inodore, de saveur aigrelette, légèrement salée et atramentaire.

Modes d'administration : Par demi-verres, aux différents moments de la journée. Comme eau de table : un à deux litres par jour.

PAR LITRE

As.	0 milligr. 336	(Willm 1878)
As.	0 —	360 (Truchot)
As.	0 —	015 (Chauvin 1909)
As O ⁴ H Na ²	0 —	038 —
As O ⁴ H Na ² , 7 H ² O.	0 —	064 —
As O ⁴ H Fe	0 —	040 —

Contenance de la bouteille : 980 centimètres cubes.
Arsenic par bouteille : 0 milligr. 015.

Saint-Alban.

Eau acidule.

Eau froide, acidule.

Mode d'administration : A table, *ad libitum*.

PAR LITRE

As.	traces	(J. Lefort 1859)
As.	o milligr. 008	(Chauvin 1909)
As O ⁴ H Na ²	o — 021	—
As O ⁴ H Na ² , 7 H ² O	o — 035	—
As O ⁴ H Fe	o — 022	—

Contenance de la bouteille : 832 centimètres cubes.
Arsenic par bouteille : o milligr. 007.

Saint-Romain-le-Puy.

SOURCE PAROT

Eau acidule.

Eau froide, acidule.

Mode d'administration : A table, *ad libitum*.

PAR LITRE

As.	o milligr. 001	(Chauvin 1909)
As O ⁴ H Na ²	o — 002	—
As O ⁴ H Na ² , 7 H ² O	o — 004	—
As O ⁴ H Fe	o — 003	—

Contenance de la bouteille : 974 centimètres cubes.
Arsenic par bouteille : o milligr. 001.

Vals.

Eaux bicarbonatées sodiques.

Eaux froides, riches en anhydride carbonique, ce qui les rend pétillantes et agréables à boire.

Mode d'administration : A table, *ad libitum*.

VALS CHARMEUSE.

PAR LITRE

As.	o milligr. 002 (Chauvin 1909)	
As O ⁴ A Na ²	o — 005	—
As O ⁴ H Na ² , 7 H ² O	o — 009	—
As O ⁴ A Fe	o — 005	—

Contenance de la bouteille : 932 centimètres cubes.
Arsenic par bouteille : o milligr. 002.

VALS SAINT-JEAN.

PAR LITRE

As.	indices	(O. Henry et Lavigne)
As.	o milligr. 003 (Chauvin 1909)	
As O ⁴ H Na ²	o — 008	—
As O ⁴ H Na ² , 7 H ² O	o — 013	—
As O ⁴ H Fe	o — 008	—

Contenance de la bouteille : 985 centimètres cubes.
Arsenic par bouteille : o milligr. 003.

VALS VIVARAISE N° 5.

PAR LITRE

As.	o milligr. 052 (Chauvin 1909)	
As O ⁴ H Na ²	o — 128	—
As O ⁴ H Na ² , 7 H ² O	o — 216	—
As O ⁴ H Fe	o — 135	—

Contenance de la bouteille : 965 centimètres cubes.
Arsenic par bouteille : o milligr. 05.

Condillac.

SOURCE MATHIEU-DE-LA-DRÔME

Eau acidule.

Eau acidule, calcaire, froide.

Mode d'administration : Eau de table, pure ou mélangée à du vin, *ad libitum*.

PAR LITRE

As » » (H. Henry 1852)

As moins de 0 milligr. 001 (Chauvin 1909)

4° EAU DU RHONE

A titre de comparaison nous avons examiné l'eau du Rhône. Pour 10 litres nous avons trouvé 1/5 de millièrne de milligramme d'arsenic, ce qui fait : As par litre 0 milligr. 00002. Il faut en outre tenir compte de ce fait que nous avons employé une plus grande quantité de réactifs pour l'analyse de l'eau du Rhône que pour l'analyse d'une eau minérale quelconque. Nous nous sommes servis en effet de 100 centimètres cubes de réactif Gautier et nous avons fait dissoudre l'hydrate ferrique dans 60 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué. Nous nous sommes demandés si une telle quantité de réactif ne pouvait pas donner à l'appareil de Marsh un anneau visible d'arsenic. Nous avons donc fait un essai dans les mêmes conditions avec 10 litres d'eau distillée privée d'arsenic. Or nous avons obtenu ainsi un anneau d'arsenic visible seulement sur fond noir et beaucoup plus faible que celui donné par les

10 litres d'eau du Rhône. Cette quantité est indosable, mais du fait que la quantité de réactif employée pour l'analyse de l'eau du Rhône contient de l'arsenic, nous pouvons conclure que dans 10 litres d'eau du Rhône il y a moins de 0 milligr. 00002 d'arsenic. Donc l'eau, qui sert à l'alimentation de la ville de Lyon, contient par litre moins de 0 milligr. 00002 d'arsenic.

CONCLUSIONS

La méthode décrite pour le dosage de l'arsenic dans les eaux par le professeur Armand Gautier (précipitation de l'arsenic par le sulfate ferrique pur, dissolution de l'hydrate ferrique dans de l'acide sulfurique dilué et introduction de la solution sulfurique dans l'appareil de Marsh), nous a permis de doser avec une très grande précision (atteignant sûrement le millième de milligramme d'arsenic par litre), l'arsenic dans les principales eaux de table consommées dans la région lyonnaise.

Voici le tableau général de nos résultats :

	PAR LITRE
Brides-les-Bains	0 mill. 061 d'arsenic
Bussang.	0 — 068 —
Châtelguyon	0 — 073 —
Condillac . . . moins de.	0 — 001 —
Contrexéville . . moins de.	0 — 0001 —
Couzan	0 — 014 —
Evian moins de.	0 — 0001 —
Martigny-les-Bains, moins de.	0 — 001 —
Orezza.	0 — 002 —
Royat	0 — 015 —

PAR LITRE

Saint-Alban	0 mill. 008 d'arsenic
Saint-Galmier. . . moins de.	0 — 001 —
Saint-Honoré	0 — 091 —
Saint-Romain-le-Puy	0 — 001 —
Uriage	0 — 050 —
Vals-Charmeuse.	0 — 002 —
Vals-Saint-Jean	0 — 003 —
Vals-Vivaraise n° 5	0 — 052 —
Vichy-Célestins	0 — 110 —
Vichy-Hôpital	0 — 140 —
Vittel	0 — 007 —

Vu

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,

L. HUGOUNENQ

Vu :

LE DOYEN,

L. HUGOUNENQ

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 16 novembre 1909.

LE RECTEUR, PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,

P. JOUBIN

Figure 10.10.1.1.1

CHAPITRE PREMIER. — Historique	7
<i>Première période.</i> — Avant l'appareil de Marsh. Les hypothèses	7
<i>Deuxième période.</i> — De l'appareil de Marsh (1836) aux premières recherches de M. A. Gautier (1876) . . .	8
<i>Troisième période.</i> — De 1876 à 1899	9
<i>Quatrième période.</i> — A partir de 1899. Les nouvelles méthodes de M. Gautier et de M. Bertrand	10
CHAPITRE II. — But du travail	12
CHAPITRE III. — Marche générale de l'analyse	14
<i>Première série</i>	14
<i>Deuxième série</i>	15
<i>Remarques</i>	16
CHAPITRE IV. — Purification des réactifs	17
1° <i>Réactifs divers :</i>	
Généralités	17
Zinc	17
Acide sulfurique	18
Acide azotique	18
Eau distillée	19
Hydrogène sulfuré	19
2° <i>Réactif Armand Gautier :</i>	
Principe du réactif	21
Préparation et purification	21
Essai	21

CHAPITRE V. — L'APPAREIL DE MARSH MODIFIÉ PAR M. LE PRO-

FESSEUR A. GAUTIER	26
Description des diverses parties de l'appareil	26
Fonctionnement de l'appareil	29
Précautions à prendre	30

CHAPITRE VI. — ÉTABLISSEMENT D'UNE ÉCHELLE DE COMPARAISON.

MANIÈRE D'EXPRIMER LES RÉSULTATS	34
1° <i>L'échelle de comparaison</i>	34
Conditions dans lesquelles on opère	34
Préparation de la solution titrée d'arsenite de potasse	34
Préparation de solutions	35
Exemple d'obtention d'un anneau	36
2° <i>Manière d'exprimer les résultats</i>	37

CHAPITRE VII. — LES EAUX MINÉRALES DE TABLE. LEUR TENEUR

EN ARSENIC	39
1° <i>Les eaux de Vichy</i> ; Sources Grande-Grille, Puits-Chomel, Hôpital, Célestins, Hauterive	39
2° <i>Eaux de la première série</i> ; Châtel-Guyon, Contrexéville, Evian, Orezza, Saint-Galmier, Saint-Honoré, Uriage, Vittel	41
3° <i>Eaux de la seconde série</i> ; Brides-les-Bains, Bussang, Couzan, Martigny-les-Bains, Royat, Saint-Alban, Saint-Romain-le-Puy, Vals, Condillac	47
4° <i>Eau du Rhône</i>	50

CONCLUSIONS	55
-----------------------	----

